

## ELECTROSTATIC CHARGE IMAGE DEVELOPING TONER, ITS PRODUCTION AND IMAGE FORMING METHOD

**Publication number:** JP2000338709

**Publication date:** 2000-12-08

**Inventor:** YAMAZAKI HIROSHI; YAMADA HIROYUKI; SHIRASE AKIZO; KOUNO MASANORI

**Applicant:** KONISHIROKU PHOTO IND

**Classification:**

**- international:** G03G9/08; G03G9/087; G03G15/08; G03G9/08; G03G9/087; G03G15/08; (IPC1-7): G03G9/08; G03G9/087; G03G15/08

**- european:**

**Application number:** JP19990150068 19990528

**Priority number(s):** JP19990150068 19990528

[Report a data error here](#)

### Abstract of JP2000338709

PROBLEM TO BE SOLVED: To form a stable image over a long period of time in various environments such as environments at high temperature and high humidity and at low temperature and low humidity by allowing a toner having a specified shape to exist selectively. SOLUTION: The electrostatic charge image developing toner consists essentially of a resin and a colorant and includes 1-50 number % toner having 3-9  $\mu$ m volume average particle diameter and a major axis size to minor axis size ratio (X/Y) of 1.2-3.0. This toner has an amorphous shape close to a elliptical shape, hardly under goes a shape change due to stress even after long-term use and maintains cleanability over a long period of time. The toner is formed by gradually increasing the molecular weight of oil droplets present in an aqueous medium in a suspended state by the progress of polymerization until they become soft particles and promoting the uniting of the particles by the collision of the particles to form the toner having thin particles in the shape.

---

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-338709  
(P2000-338709A)

(43) 公開日 平成12年12月8日 (2000.12.8)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	データベース* (参考)
G 0 3 G 9/08		G 0 3 G 9/08	2 H 0 0 5
9/087			3 8 4 2 H 0 7 7
15/08	5 0 7	15/08	5 0 7 L

審査請求 未請求 請求項の数12 O L (全 28 頁)

(21) 出願番号 特願平11-150068

(22) 出願日 平成11年5月28日 (1999.5.28)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 山崎 弘

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山田 裕之

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 白勢 明三

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 静電荷像現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法

(57) 【要約】

【課題】 高温高湿や低温低湿などの種々の環境でも長期に亘って安定した画像を形成することができる、小粒径の静電荷像現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法を提供する。

【解決手段】 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が $3\sim 9\mu\text{m}$ であり、該トナーの長軸 (X) と短軸 (Y) との比 (X/Y) が $1.2\sim 3.0$ であるトナーが $1\sim 50$ 個数%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が3～9 μmであり、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項2】 請求項1記載のトナーに於いて、トナーが下記式で示される形状係数の算術平均値が1.3以上であることを特徴とする静電荷現像用トナー。

形状係数＝（（最大径／2）<sup>2</sup>×π）／投影面積

【請求項3】 請求項1記載のトナーに於いて、トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなるトナーであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項4】 請求項1記載のトナーに於いて、トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることを特徴とする静電荷現像用トナー。

【請求項5】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に接触させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が3～9 μmの静電荷現像用トナーで、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項6】 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に非接触状態で対向させて静電荷現像用トナーのみを飛翔させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が3～9 μmの静電荷現像用トナーで、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項7】 感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像させた後に、画像支持体上に転写し、感光体に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が3～9 μmの静電荷現像用トナーで、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【請求項8】 請求項5～7のいずれか1項記載の画像形成方法に於いて、トナーが下記式で示される形状係数の算術平均値が1.3以上であることを特徴とする画像形成方法。

形状係数＝（（最大径／2）<sup>2</sup>×π）／投影面積

【請求項9】 請求項5～7のいずれか1項記載の画像形成方法に於いて、トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項10】 請求項5～7のいずれか1項記載の画像形成方法に於いて、トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【請求項11】 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなる静電荷現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均粒径が3～9 μmであり、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

【請求項12】 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる静電荷現像用トナーの製造方法に於いて、該トナーの体積平均粒径が3～9 μmであり、該トナーの長軸（X）と短軸（Y）との比（X/Y）が1.2～3.0であるトナーが1～50個数%であることを特徴とする静電荷現像用トナーの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、複写機、プリンタ等に用いられる静電荷現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、電子写真現像方式は種々の分野で利用されている。例えばモノクロ複写機のみならず、コンピュータの出力端末であるプリンタや、カラー複写機、カラープリンタ等の分野でも利用されている。これらの利用が進むにつれ、画像の品質に対する要求が高くなっている。

【0003】画像品質の向上のため、トナーを小粒径化して画質を向上させる提案は種々あり、列挙にいとまがない。小粒径化に対応する技術としていわゆる重合法トナーが知られている。重合法トナーとしては特開昭56-130762号公報に示す様な懸濁重合法で調製する方法や、特開昭63-186253号公報等に示される樹脂粒子と着色剤粒子とを会合させてなる重合法トナーの製造法等が知られている。

【0004】この小粒径化されたトナーは解像度を高くすることができ、画質が向上する点で有用であるものの、小粒径化することで、感光体に対する付着性が増加するために、いわゆる感光体から未転写のトナーを除去するクリーニング工程での負荷が高くなる問題がある。

【0005】すなわち、感光体に対する付着性の高いトナーを除去するためには、クリーニング力を向上する必要があるが、ブラシクリーニングではそのブラシ圧力を高くすること、ブレードクリーニングではそのブレードの押圧力を高くすることが必要となる。この方法を採用するとクリーニング自体は向上するものの、感光体に対する押圧力は擦過力が増加するために、感光体の減耗が激しくなり、長期に亘って使用した場合には感光体の減耗

によるカブリ等が発生し、長期に亘って安定した画像を形成することができない。また、高い押圧力を使用したブレードクリーニングでは、ブレードの変形等によりトナーのすり抜けや融着等が発生しやすくなり、画像欠陥を発生する問題を引き起こしやすくなる。

【0006】さらに、低温低湿環境下では静電的な付着性が増加するためにクリーニングの圧力を高くする必要があり、感光体の減耗やクリーニングブレードの摩耗が促進され、クリーニング不良が発生しやすくなる傾向にある。また、高温高湿環境下では、感光体とブレードとの摩擦熱が大きくなりやすく、小粒径のトナーを使用した場合にはブレードへの融着や感光体へのフィルミング等の問題を発生しやすい。

【0007】この様に、小粒径のトナーを実用上使用するためには種々の問題を含んでいるのが現状である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高温高湿や低温低湿などの種々の環境でも長期に亘って安定した画像を形成することができる、小粒径の静電荷像現像用トナーとその製造方法及び画像形成方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】発明者らは鋭意検討の結果、画像の高解像度化への要求に適合するために、単に小粒径化するのみではなく、特定の形状を有するトナーを選択的に存在させることで長期に亘る画像の安定化を図ることができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0010】本発明の目的は、下記の構成の何れかを採ることにより達成される。

【0011】〔1〕 少なくとも樹脂と着色剤とからなる静電荷像現像用トナーにおいて、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0012】〔2〕 〔1〕のトナーに於いて、トナーが下記式で示される形状係数の算術平均値が $1.3$ 以上であることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0013】

形状係数 =  $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

〔3〕 〔1〕のトナーに於いて、トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなるトナーであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0014】〔4〕 〔1〕のトナーに於いて、トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることを特徴とする静電荷像現像用トナー。

【0015】〔5〕 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に接触させて顕

像化する画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーで、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【0016】〔6〕 感光体上に形成された静電潜像を現像剤搬送部材上に形成された現像剤層に非接触状態で対向させて静電荷像現像用トナーのみを飛翔させて顕像化する画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーで、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【0017】〔7〕 感光体上に形成された静電潜像をトナーを含む現像剤により現像させた後に、画像支持体上に転写し、感光体に残留したトナーをクリーニングする画像形成方法において、該現像剤が、体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ の静電荷像現像用トナーで、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする画像形成方法。

【0018】〔8〕 〔5〕～〔7〕のいずれか1項の画像形成方法に於いて、トナーが下記式で示される形状係数の算術平均値が $1.3$ 以上であることを特徴とする画像形成方法。

【0019】

形状係数 =  $(\text{最大径}/2)^2 \times \pi / \text{投影面積}$

〔9〕 〔5〕～〔7〕のいずれか1項の画像形成方法に於いて、トナーが少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0020】〔10〕 〔5〕～〔7〕のいずれか1項の画像形成方法に於いて、トナーが少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られるトナーであることを特徴とする画像形成方法。

【0021】〔11〕 少なくとも樹脂粒子を水系媒体中で会合させてなる静電荷像現像用トナーの製造方法において、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0022】〔12〕 少なくとも重合性単量体を水系媒体中で重合せしめて得られる静電荷像現像用トナーの製造方法に於いて、該トナーの体積平均粒径が $3 \sim 9 \mu\text{m}$ であり、該トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が $1.2 \sim 3.0$ であるトナーが $1 \sim 50$ 個数%であることを特徴とする静電荷像現像用トナーの製造方法。

【0023】

【発明の実施の形態】即ち、本発明者らは鋭意検討の結

果、ある特定の形状のトナーを小粒径トナー中に存在させることで上記問題を解決することができることを見出し、本発明を完成するに至ったものである。

【0024】すなわち、本発明者らは鋭意検討した結果、小粒径トナーのクリーニング性を向上するために、トナーの形状に着目した。その結果、感光体に対する付着性を低減するためには不定形化することが好ましいことは明確となった。しかし、単なる不定形化したものでは、現像器内部等のストレスを受けるとその形状が変化し、感光体に対する付着性が変動し、結果として長期に亘った使用に於いてはクリーニング性が低下する問題を引き起こすことが判明した。

【0025】長期に亘る使用でのトナー形状の変化を解析した結果、不定形化された表面の凸部、さらには角がでている部分が現像器等のストレスによる磨滅等により変形し、結果として形状が球形化することとなり、感光体に対する付着性が増加し、クリーニング性の低下を引き起こしているものと推定した。

【0026】この問題を解決するために、トナーが現像器内部等のストレスで形状が変動せず、さらにはクリーニング性を高くすることのできるトナー形状に関して鋭意検討を加えた結果、トナーの長軸(X)と短軸(Y)との比(X/Y)が1.2～3.0であるトナーを使用することでそのクリーニング性を長期に亘って保つことができることを見出した。この形状は不定形であるにもかかわらず、いわゆる楕円形状に近いものであり、その形状としてストレスによる形状変動を受けにくく、長期に亘る使用でも形状変化が無く、結果として長期に亘ってクリーニング性を維持することができるものである。このトナーの存在量としては、トナー全体中に1～50個数%存在していればよい。このトナーは形状が不定形化されたものであることから、このトナーが50個数%を越えて存在するとクリーニング性の安定化は図れるものの、画質の劣化が起り、せっかくの小粒径トナーの利点である、解像度が低下してしまう。一方、この形状のトナーが1個数%未満しか存在しない場合には、クリーニング性の向上に対する効果が発揮できない。

【0027】なお、この形状のトナーの含有率の好ましい範囲は、5～45個数%、さらに好ましくは10～40個数%である。

【0028】この形状係数は、走査型電子顕微鏡により1000倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、500個のトナーの形状の長軸(X)と短軸(Y)の長さを測定し、その比である(X/Y)の値を算出するものである。個数%とは、500個のトナー粒子のそれぞれについて(X/Y)を求め、1.2～3.0の(X/Y)を有するトナー粒子の個数(Λ)を求め、500個中の個数比率を求めたものである。

【0029】本発明の形状を制御する方法は特に限定されるものではない。例えばトナー粒子を熱気流中に噴霧

あるいはトナーを溶解しない溶媒中に添加し、旋回流を付与することで(X/Y)を1.2～3.0にしたトナーを使用し、(X/Y)が1.2～3.0の範囲外にある通常のトナー中へ本発明の範囲内になるように添加して調整する方法がある。また、いわゆる重合法トナーを調製する段階で全体の形状を制御し、(X/Y)を1.2～3.0に調整したトナーを同様に通常のトナーへ添加して調整する方法がある。

【0030】しかし、これらの方法では形状を制御した粒子を複数混合することで調整するために、製造工程が煩雑になる。このため、本発明者らは鋭意検討した結果、重合法を用いて本発明の形状範囲になるようにトナーを製造する方法を見出した。

【0031】すなわち、いわゆる重合性単量体中に着色剤などのトナー構成成分を分散あるいは溶解したものを水系媒体中に懸濁し、ついで重合せしめてトナーを得る懸濁重合法トナーでは、その重合反応中に乱流を形成することのできる反応容器を使用して重合反応を行うことで形状を制御できることを見出したのである。すなわち、重合が進行して懸濁状態で水系媒体中に存在している油滴が次第に高分子化することで油滴が柔らかい粒子となった時点で、粒子の衝突を行うことで粒子の合一を促進させ、形状が細長くなった粒子、すなわち、(X/Y)が1.2～3.0の形状を有するトナーを形成させる。この手法では、トナー全体ではなく一部のトナーのみ形状を変化させることができるため、トナー形状の分布を本発明の範囲内に制御できるものである。

【0032】一方、樹脂粒子を会合あるいは融着させることで形成する重合法トナーでは、融着段階で懸濁重合法と同様に、乱流を形成することのできる反応容器を使用して融着を行うことで形状を制御できることを見出したのである。すなわち、乱流を形成させた場で融着させると、凝集及び融着が進行している粒子(会合あるいは凝集粒子)に強いストレスが加わり、その結果、粒子が球形にならずに細長くなっていく。この現象を利用することで、トナー全体の形状を変化させることなく、一部のトナー粒子のみの形状を変化させることができ、結果として本発明の形状範囲を有するトナーを形成することができるものである。

【0033】本発明者らは鋭意検討の結果、特定の攪拌翼を使用することで、乱流を形成することができ、形状を容易に制御することができることを見出した。この理由としては明確では無いが一般的に使用されている図1に示される様な攪拌翼の構成が一段の場合には、攪拌槽内に形成される媒体の流れが攪拌槽の下部より上部への壁面を伝って動く流れのみになる。そのため、従来では一般的に攪拌槽の壁面などの邪魔板を配置することで乱流を形成し、攪拌の効率を増加することがなされている。しかし、このような装置構成では、乱流が一部に形成されるものの、むしろ乱流の存在によって流体の流れが

停滞する方向に作用し、結果として粒子に対するズリが少なくなるために、形状を制御することができない。

【0034】本発明者らは鋭意検討した結果、攪拌翼の構成に着目し、媒体の流れを改善することでこの問題を解決することができるを見いだしたものである。

【0035】好ましく使用することのできる攪拌翼を備えた攪拌槽について図を用いて説明する。図2は本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例である。攪拌槽の外周部に熱交換用のジャケット1を装着した縦型円筒状の攪拌槽2内の中心部に回転軸3を垂設し、該回転軸3に攪拌槽2の底面に近接させて配設された下段の攪拌翼4と、より上段に配設された攪拌翼5がある。上段の攪拌翼5は、下段に位置する攪拌翼4に対して回転方向に先行した交差角 $\alpha$ をもって配設されている。本発明においては交差角 $\alpha$ は90度(°)未満である。この交差角の下限は特に限定されるものではないが、5°程度以上、好ましくは10°以上あればよい。これを上面断面図で示したのが図3である。もし3段以上の場合は、それぞれ隣接している攪拌翼間で交差角 $\alpha$ が90度未満であればよい。

【0036】この構成とすることで、上段に配設されている攪拌翼によりまず媒体が攪拌され、下側への流れが形成される。ついで、下段に配設された攪拌翼により、上段の攪拌翼で形成された流れがさらに下方へ加速されるとともにこの攪拌翼自体でも下方への流れが別途形成され、全体として流れが加速されて進行するものと推定される。この結果、乱流として形成された大きなズリ応力を有する流域が形成されるために、本発明の形状を有するトナーを形成することができるものと推定される。この効果は、懸濁重合段階及び融着段階のいずれでも同様に作用しているものと推定される。

【0037】尚、図2及び3中、矢印は回転方向を、7は上部材料投入口を8は下部材料投入口を表す。又、9は攪拌を有効にするための乱流形成部材である。

【0038】ここにおいて攪拌翼の形状については、特に限定はないが、方形板状のもの、翼の一部に切り欠きのあるもの、中央部に一つ以上の中孔部分、いわゆるスリットがあるものなどを使用することができる。これらの例を図4に記載する。図4中(a)は攪拌翼の中孔部6のないもの、(b)は中央に大きな中孔部があるもの、(c)は横長の中孔部があるもの、(d)は縦長の中孔部があるものである。又、これらは上段と下段で中孔部が異なるものを用いても、同一のものを用いてもよい。

【0039】また、この攪拌翼の構成として使用することができる好ましい構成の例を図5～図9に示す。図5は攪拌翼の端部に突起及び又は端部に折り曲げ部を有する構成、図6は下段の攪拌翼にスリットを有すると共に端部に折り曲げと突起を有する構成、図7は下段の攪拌翼の端部に突起と折り曲げを有する構成、図8は上段の

攪拌翼に空隙があり下段の攪拌翼の端部に折り曲げと突起を有する構成、図9は攪拌翼の構成が3段である構成をそれぞれ示したものである。なお、攪拌翼の端部に於ける折り曲げ部の角度は5～45°程度が好ましい。

【0040】これら折り曲げ部や上部あるいは下部への突起を有する構成を持つ攪拌翼は、乱流を効果的に発生するものであり、本発明の形状を得るために、有効なものである。

【0041】なお、上記の構成を有する上段と下段の攪拌翼の間隙は特に限定されるものではないが、少なくとも攪拌翼の間に間隙を有していることが好ましい。この理由としては明確ではないが、その間隙を通じて媒体の流れが形成されるため、攪拌効率が向上するものと考えられる。但し、間隙としては、静置状態での液面高さに対して0.5～50%の幅、好ましくは1～30%の幅である。

【0042】さらに、攪拌翼の大きさは特に限定されるものではないが、全攪拌翼の高さの総和が静置状態での液面高さの50%～100%、好ましくは60%～95%である。

【0043】本発明のトナーは少なくとも樹脂と着色剤を含有するものであるが、必要に応じて定着性改良剤である離型剤や荷電制御剤等を含有することもできる。さらに、上記樹脂と着色剤を主成分とするトナー粒子に対して無機微粒子や有機微粒子等で構成される外添剤を添加したものであってもよい。

【0044】本発明のトナーは、懸濁重合法や、必要な添加剤の乳化液を加えた液中にて単量体を乳化重合し、微粒の重合体粒子を製造し、その後、有機溶媒、凝集剤等を添加して会合する方法で製造することができる。会合の際にトナーの構成に必要な離型剤や着色剤などの分散液と混合して会合させて調製する方法や、単量体中に離型剤や着色剤などのトナー構成成分を分散した上で乳化重合する方法などがあげられる。尚、ここで会合とは樹脂粒子及び着色剤粒子が複数個融着することを示す。

【0045】なお、本発明でいうところの水系媒体とは、少なくとも水が50重量%以上含有されたものを示す。

【0046】懸濁重合法の製造方法としては特に限定されるものではないが、下記の様な製造方法を上げることができる。

【0047】すなわち、重合性単量体中に着色剤や必要に応じて離型剤、荷電制御剤、さらに重合開始剤等の各種構成材料を添加し、ホモジナイザー、サンドミル、サンドグラインダー、超音波分散機などで重合性単量体に各種構成材料を溶解あるいは分散させる。この各種構成材料が溶解あるいは分散された重合性単量体を分散安定剤を含有した水系媒体中にホモキサーやホモジナイザーなどを使用しトナーとしての所望の大きさの油滴に分

散させる。その後、攪拌機構が前述の攪拌翼である反応装置へ移し、加熱することで重合反応を進行させる。反応終了後、分散安定剤を除去し、濾過、洗浄し、さらに乾燥することで本発明のトナーを調整する。

【0048】また、本発明のトナーを製造する方法として樹脂粒子を水系媒体中で融着させて調整する方法もあげることができる。この方法としては、特に限定されるものではないが、例えば、特開平5-265252号公報や特開平6-329947号公報、特開平9-15904号公報に示す方法をあげることができる。すなわち、樹脂粒子と着色剤などの構成材料の分散粒子、あるいは樹脂及び着色剤等より構成される微粒子を複数以上会合させる方法、特に水中にてこれらを乳化剤を用いて分散した後に、臨界凝集濃度以上の凝集剤を加え塩析させると同時に、形成された重合体自体のガラス転移点温度以上で加熱融着させ、その粒子を含む水状態のまま流動状態で加熱乾燥する事により、本発明のトナーを形成することができる。尚、ここにおいて凝集剤と同時に水に対して無限溶解する有機溶媒を加えてもよい。

【0049】樹脂を構成する重合性単量体として使用されるものは、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、*p*-クロロスチレン、3, 4-ジクロロスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-エチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレンの様なスチレンあるいはスチレン誘導体、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*t*-ブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアрил、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル等のメタクリル酸エステル誘導体、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸*t*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアрил、アクリル酸ラウリル、アクリル酸フェニル等のアクリル酸エステル誘導体、エチレン、プロピレン、イソブチレン等のオレフィン類、塩化ビニル、塩化ビニリデン、臭化ビニル、フッ化ビニル、フッ化ビニリデン等のハロゲン系ビニル類、プロピオン酸ビニル、酢酸ビニル、ベンゾエ酸ビニル等のビニルエステル類、ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル類、ビニルメチルケトン、ビニルエチルケトン、ビニルヘキシルケトン等のビニルケトン類、*N*-ビニルカルバゾール、*N*-ビニルインドール、*N*-ビニルピロリドン等の*N*-ビニル化合物、ビニルナフタ

レン、ビニルピリジン等のビニル化合物類、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド等のアクリル酸あるいはメタクリル酸誘導体がある。これらビニル系単量体は単独あるいは組み合わせて使用することができる。

【0050】また、樹脂を構成する重合性単量体としてイオン性解離基を有するものを組み合わせて用いることがさらに好ましい。例えば、カルボキシ基、スルホン酸基、リン酸基等の置換基を単量体の構成基として有するもので、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、ケイ皮酸、フマル酸、マレイン酸モノアルキルエステル、イタコン酸モノアルキルエステル、スチレンスルホン酸、アリルスルフォコハク酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、アシッドホスホオキシエチルメタクリレート、3-クロロ-2-アシッドホスホオキシプロピルメタクリレート等があげられる。

【0051】さらに、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジアクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート等の多官能性ビニル類を使用して架橋構造の樹脂とすることもできる。

【0052】これら重合性単量体はラジカル重合開始剤を用いて重合することができる。この場合、懸濁重合法では油性重合開始剤を用いることができる。この油性重合開始剤としては、2, 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサ-1-カルボニトリル)、2, 2'-アゾビス-4-メトキシ-2, 4-ジメチルバレロニトリル、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ系又はジアゾ系重合開始剤、ベンゾイルパーオキシド、メチルエチルケトンペルオキシド、ジイソプロピルペルオキシカーボネート、クメンヒドロペルオキシド、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*n*-ブチルペルオキシド、2, 4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、2, 2-ビス(4, 4-*t*-ブチルペルオキシシクロヘキシル)プロパン、トリス(1-ブチルペルオキシ)トリアジンなどの過酸化物系重合開始剤や過酸化物を側鎖に有する高分子開始剤などをあげることができる。

【0053】また、乳化重合法を用いる場合には水溶性ラジカル重合開始剤を使用することができる。水溶性重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、アゾビスアミノジプロパン酢酸塩、アゾビスシアノ吉草酸及びその塩、過酸化水素等を挙げることができる。

【0054】分散安定剤としては、リン酸三カルシウム、リン酸マグネシウム、リン酸亜鉛、リン酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、メタケイ酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、ベントナイト、シリカ、アルミナなどをあげることができる。さらに、ポリビニルアルコール、ゼラチン、メチルセルロース、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、エチレンオキサイド付加物、高級アルコール硫酸ナトリウム等の界面活性剤として一般的に使用されているものを分散安定剤として使用することができる。

【0055】本発明において優れた樹脂としては、ガラス転移点が20～90℃のものが好ましく、軟化点が80～220℃のものが好ましい。ガラス転移点は示差熱量分析方法で測定されるものであり、軟化点は高化式フローテスターで測定することができる。さらに、これら樹脂としてはゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより測定される分子量が数平均分子量(Mn)で1000～100000、重量平均分子量(Mw)で2000～1000000のものが好ましい。さらに、分子量分布として、Mw/Mnが1.5～100、特に1.8～70のものが好ましい。

【0056】使用される凝集剤としては特に限定されるものではないが、金属塩から選択されるものが好適に使用される。具体的には、一価の金属として例えばナトリウム、カリウム、リチウム等のアルカリ金属の塩、二価の金属として例えばカルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類の金属塩、マンガン、銅等の二価の金属の塩、鉄、アルミニウム等の三価の金属の塩等があげられ、具体的な塩としては、塩化ナトリウム、塩化カリウム、塩化リチウム、塩化カルシウム、塩化亜鉛、硫酸銅、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等を挙げることができる。これらは組み合わせ使用してもよい。

【0057】これらの凝集剤は臨界凝集濃度以上添加することが好ましい。この臨界凝集濃度とは、水性分散物の安定性に関する指標であり、凝集剤を添加して凝集が発生する濃度を示すものである。この臨界凝集濃度は、乳化された成分及び分散剤自体によって大きく変化するものである。例えば、岡村誠三他著「高分子化学 17、601(1960)日本高分子学会編」等に記述されており、詳細な臨界凝集濃度を求めることができる。また、別な手法として、目的とする粒子分散液に所望の塩を濃度変えて添加し、その分散液の $\zeta$ (ゼータ)電位を測定し、この値が変化する塩濃度を臨界凝集濃度として求めることもできる。

【0058】本発明の凝集剤の添加量は、臨界凝集濃度以上であればよいが、好ましくは臨界凝集濃度の1.2倍以上、さらに好ましくは1.5倍以上添加することがよい。

【0059】無限溶解する溶媒とは、すなわち水に対し

て無限溶解する溶媒を示し、この溶媒は、本発明に於いては形成された樹脂を溶解させないものを選択される。具体的には、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、*t*-ブタノール、メトキシエタノール、ブトキシエタノール等のアルコール類、アセトニトリル等のニトリル類、ジオキサン等のエーテル類をあげることができる。特に、エタノール、プロパノール、イソプロパノールが好ましい。

【0060】この無限溶解する溶媒の添加量は、凝集剤を添加した重合体含有分散液に対して1～100体積%が好ましい。

【0061】なお、形状を均一化させるためには、着色粒子を調製し、濾過した後に粒子に対して10重量%以上の水が存在したスラリーを流動乾燥させることが好ましいが、この際、特に重合体中に極性基を有するものが好ましい。この理由としては、極性基が存在している重合体に対して存在している水が多少膨潤する効果を發揮するために、形状の均一化が特に図られやすいものと考えられる。

【0062】本発明のトナーに使用する着色剤としてはカーボンブラック、磁性体、染料、顔料等を任意に使用することができ、カーボンブラックとしてはチャンネルブラック、ファーンズブラック、アセチレンブラック、サーマルブラック・ランプブラック等が使用される。磁性体としては鉄、ニッケル、コバルト等の強磁性金属、これらの金属を含む合金、フェライト、マグネタイト等の強磁性金属の化合物、強磁性金属を含まないが熱処理する事により強磁性を示す合金、例えばマンガンー銅ーアルミニウム、マンガンー銅ー錫等のホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、二酸化クロム等を用いる事ができる。

【0063】染料としてはC. 1. ソルベントレッド1、同49、同52、同58、同63、同111、同122、C. 1. ソルベントイエロー19、同44、同77、同79、同81、同82、同93、同98、同103、同104、同112、同162、C. 1. ソルベントブルー25、同36、同60、同70、同93、同95等を用いる事ができ、またこれらの混合物も用いる事ができる。顔料としてはC. 1. ピグメントレッド5、同48:1、同53:1、同57:1、同122、同139、同144、同149、同166、同177、同178、同222、C. 1. ピグメントオレンジ31、同43、C. 1. ピグメントイエロー14、同17、同93、同94、同138、C. 1. ピグメントグリーン7、C. 1. ピグメントブルー15:3、同60等を用いる事ができ、これらの混合物も用いる事ができる。数平均一次粒子径は種類により多様であるが、概ね10～200nm程度が好ましい。

【0064】着色剤の添加方法としては、乳化重合法で調製した重合体粒子を、凝集剤を添加することで凝集さ

10

20

30

40

50



せる段階で添加し重合体を着色する方法や、単量体を重合させる段階で着色剤を添加し、重合し、着色粒子とする方法等を使用することができる。なお、着色剤は重合体を調製する段階で添加する場合はラジカル重合性を阻害しない様に表面をカップリング剤等で処理して使用することが好ましい。

【0065】さらに、定着性改良剤としての低分子量ポリプロピレン（数平均分子量＝1500～9000）や低分子量ポリエチレン等を添加してもよい。

【0066】また、荷電制御剤としてアゾ系金属錯体、4級アンモニウム塩等を用いてもよい。

【0067】また、本発明のトナーでは、外添剤として無機微粒子や有機微粒子などの微粒子を添加して使用することでより効果を発揮することができる。この理由としては、前述に示した様に、外添剤の埋没や脱離を効果的に抑制することができるため、その効果が顕著にでるものと推定される。

【0068】この無機微粒子としては、シリカ、チタニア、アルミナ等の無機酸化物粒子の使用が好ましく、さらに、これら無機微粒子はシランカップリング剤やチタンカップリング剤等によって疎水化処理されていることが好ましい。疎水化処理の程度としては特に限定されるものではないが、メタノールウェッタビリティとして40～95のものが好ましい。メタノールウェッタビリティとは、メタノールに対する濡れ性を評価するものである。この方法は、内容量200mlのビーカー中に入れた蒸留水50mlに、測定対象の無機微粒子を0.2g秤量し添加する。メタノールを先端が液体中に浸せきされているデュレットから、ゆっくり攪拌した状態で無機微粒子の全体が濡れるまでゆっくり滴下する。この無機微粒子を完全に濡らすために必要なメタノールの量をa(ml)とした場合に、下記式により疎水化度が算出される。

$$\text{【0069】疎水化度} = a / (a + 50) \times 100$$

この外添剤の添加量としては、トナー中に0.1～5.0重量%、好ましくは0.5～4.0重量%である。また、外添剤としては種々のものを組み合わせて使用してもよい。

【0070】本発明のトナーの粒径は、体積平均粒径で3～9μmのものである。この粒径は、凝集剤の濃度や有機溶媒の添加量、さらには重合体自体の組成によって制御することができる。また、トナー粒子（着色粒子）の体積平均粒径はコールターカウンターTAA-II或いはコールターマルチサイザーで測定されるものである。

【0071】なお、本発明のトナーとして好ましい形状は、下記式で示される形状係数の算術平均が1.3以上であることが好ましい。さらに好ましくは、形状係数の算術平均が1.3～2.2の範囲内にあり、且つ形状係数が1.5～2.0の範囲にあるトナー粒子が80個数%以上であるものである。

【0072】

$$\text{形状係数} = ((\text{最大径}/2)^2 \times \pi) / \text{投影面積}$$

この形状係数は、走査型電子顕微鏡により500倍にトナー粒子を拡大した写真を撮影し、ついでこの写真に基づいて「SCANNING IMAGE ANALYSER」（日本電子社製）を使用して写真画像の解析を行う。この際、500個のトナー粒子を使用して本発明の形状係数を上記算出式にて測定したものである。

【0073】この理由として特に明確では無いが、この形状を有することで、形状を比較的不定形化することができるために、表面電荷密度を低くすることができ、感光体などへの付着力を低下することができるためにクリーニングが容易になるためである。さらに、付着力の低下を図ることができるために、感光体へのフィルミングの問題も少なくなる。

【0074】本発明のトナーは、例えば磁性体を含有させて一成分磁性トナーとして使用する場合、いわゆるキャリアと混合して二成分現像剤として使用する場合、非磁性トナーを単独で使用する場合等が考えられ、いずれも好適に使用することができるが、本発明ではキャリアと混合して使用する二成分現像剤として使用することがより好ましい。

【0075】二成分現像剤を構成するキャリアとしては、鉄、フェライト等の磁性材料粒子のみで構成される非被覆キャリア、あるいは磁性材料粒子表面を樹脂等によって被覆した樹脂被覆キャリアのいずれを使用してもよい。このキャリアの平均粒径は体積平均粒径で30～150μmが好ましい。また、被覆するための樹脂としては特に限定されるものではないが、例えばスチレン-アクリル樹脂やシリコーン樹脂を挙げることができる。

【0076】本発明のトナーが使用できる現像方式としては特に限定されない。接触現像方式あるいは非接触現像方式等に好適に使用することができる。また、本発明のトナーは高い帯電立ち上がり性を有しており、非接触現像方法に有用である。すなわち、非接触現像方法では現像電界の変化が大きいことから、微少な帯電の変化が大きく現像自体に作用する。しかし、本発明のトナーは帯電立ち上がり性が高いことから、帯電の変化が少なく、安定した帯電量を確保することができるため、非接触現像方法でも安定した画像を長期に亘って形成することができる。

【0077】接触方式の現像としては、本発明のトナーを有する現像剤の層厚は現像領域に於いて0.1～8mm、特に、0.4～5mmであることが好ましい。また、感光体と現像剤担持体との間隙は、0.15～7mm、特に、0.2～4mmであることが好ましい。

【0078】また、非接触系現像方式としては、現像剤担持体上に形成された現像剤層と感光体とが接触しないものであり、この現像方式を構成するために現像剤層は薄層で形成されることが好ましい。この方法は現像剤担

持体表面の現像領域で  $20 \sim 500 \mu\text{m}$  の現像剤層を形成させ、感光体と現像剤担持体との間隙が、該現像剤層よりも大きい間隙を有するものである。この薄層形成は磁気の力を使用する磁性ブレードや現像剤担持体表面に現像剤層規制棒を押圧する方式等で形成される。さらに、ウレタンブレードや磷青銅板等を現像剤担持体表面に接触させ現像剤層を規制する方法もある。押圧規制部材の押圧力としては  $1 \sim 15 \text{ gf/mm}$  が好適である。押圧力が小さい場合には規制力が不足するために搬送が不安定になりやすく、一方、押圧力が大きい場合には現像剤に対するストレスが大きくなるため、現像剤の耐久性が低下しやすい。好ましい範囲は  $3 \sim 10 \text{ gf/mm}$  である。現像剤担持体と感光体表面の間隙は現像剤層よりも大きいことが必要である。さらに、現像に際して現像バイアスを付加する場合、直流成分のみ付与する方式でも良いし、交流バイアスを印加する方式のいずれでも良い。

【0079】現像剤担持体の大きさとしては直径が  $10 \sim 40 \text{ mm}$  のものが好適である。直径が小さい場合には現像剤の混合が不足し、トナーに対して十分な帯電付与を行うに十分な混合を確保することが困難となり、直径

【0080】以下、非接触現像方式の一例を図10～12を用いて説明する。

【0081】現像剤担持体としては内部に固定された磁石を配置したスリーブで構成されており、そのスリーブが回転することによって現像剤（トナー）を現像領域に搬送するものである。その材質としてはステンレス、アルミが好ましい。特に好ましい例としてはアルミスリーブ表面に導電性カーボンを分散したフェノール樹脂を被覆したものを用いることができる。スリーブの径としては  $10 \sim 50 \text{ mm}$  が好ましい。

【0082】現像剤層規制部材はトナー層を現像剤担持体上に均一に規制するためのもので、磁性を有する板状のものや非磁性の板状のものを使用して現像剤担持体との間に一定の間隙を構成してトナー層を規制する方式、あるいはウレタン等のゴム弾性を有する部材を現像剤担持体に当接する方式、さらには磷青銅板などの弾性を有する金属板を現像剤担持体に当接する方式などをあげることができる。

【0083】現像剤層は現像剤担持体と静電潜像担持体との間隙（a）よりも薄い層で現像剤担持体に搬送されるのが好ましい。間隙（a）の好ましい範囲は  $100 \sim 500 \mu\text{m}$  であり、現像剤層はこの間隙よりも薄く搬送され、概ね  $50 \sim 300 \mu\text{m}$  の層で搬送されることが好ましい。

【0084】さらに、この現像剤担持体と静電潜像保持体との間には交番電界を印加することが好ましい。この交番電界を印加することによってトナーを有効に飛翔さ

せることができる。この交番電界の条件は、交流周波数  $f$  が  $200 \sim 4,000 \text{ Hz}$  であり、交流電圧  $V_{pp}$  が  $500 \sim 3,000 \text{ V}$  であることが好ましい。この交番電界を使用する場合にはトナーとして均一な帯電性と磁性を有していることが必要である。すなわち、トナー間で磁性や帯電性に分布を有している場合には交番電界による弱帯電性トナーなどの引き戻し効果が相殺され、結果として画質を向上する効果が低下する。本発明の様な水系媒体中で融着させることで形成されたトナーが有する形状の均一性や磁性の均一性によって画質をさらに向上することができるものである。

【0085】以下、本発明の画像形成方法の現像装置について具体的に説明する。

【0086】図10は本発明に係わる現像装置の構成断面図である。

【0087】図10において、公知のプロセスにより形成された静電潜像を担持する像担持体、例えば電子写真の感光体ドラム11は、矢印B方向に回転される。現像剤担持体としての現像スリーブ18は、ホッパー13によって供給された磁性一成分現像剤としての磁性トナー14を担持して、矢印A方向に回転することにより、現像スリーブ18と感光体ドラム11とが対向した現像領域Dにトナー14を搬送する。現像スリーブ18内には、磁性トナー14を現像スリーブ18上に磁氣的に吸引、保持するために、磁石15が配置されている。磁性トナー14は現像スリーブ18との摩擦により、感光体ドラム11上の静電潜像を現像可能な摩擦帯電電荷を得る。

【0088】現像領域Dに搬送される磁性トナー14の層厚を規制するために、強磁性金属からなる規制ブレード12が、現像スリーブ18の表面から  $100 \sim 500 \mu\text{m}$  のギャップ幅を持って現像スリーブ18に臨むように、ホッパー13から垂下されている。磁石15の極磁Nからの磁力線がブレード12に集中することにより、現像スリーブ18上に磁性トナー14の薄層が形成される。ブレード12としては非磁性ブレードを使用することもできる。

【0089】現像スリーブ18上に形成される磁性トナー14の薄層の厚みは、現像領域Dにおいて現像スリーブ18と感光体ドラム11との間の最小間隙よりも更に薄いものであることが好ましい。このようなトナー薄層により静電潜像を現像する方式の現像装置、即ち非接触現像型現像装置に、本発明は特に有効である。しかし、現像領域においてトナー層の厚みが現像スリーブ18と感光体ドラム11との間の最小間隙以上の厚みである現像装置、即ち接触現像型現像装置にも、本発明は適用することができる。

【0090】説明の煩雑を避けるため、以下の説明では、非接触現像型現像装置を例に採って行なう。

【0091】上記現像スリーブ18には、これに担持さ

れた磁性一成分現像剤である磁性トナー14のトナー層から感光体ドラム11に向けて磁性トナー14を飛翔させるために、電源19により現像バイアス電圧が印加される。この現像バイアス電圧として直流電圧を使用するときは、静電潜像画像部（磁性トナー14が付着して可視化される領域）の電位と背景部の電位との間の値の電圧が、現像スリーブ18に印加されることが好ましい。一方、現像画像の濃度を高め或いは階調性を向上するために、現像スリーブ18に交番バイアス電圧を印加して、現像領域Dに向きが交互に反転する振動電界を形成してもよい。この場合、上記画像部の電位と背景部の電位の間の値を有する直流電圧成分が重畳された交番バイアス電圧を現像スリーブ18に印加することが好ましい。

【0092】又、高電位部と低電位部を有する静電潜像の高電位部にトナーを付着させて可視化する所謂正規現像では、静電潜像の極性と逆極性に帯電するトナーを使用し、一方、静電潜像の低電位部にトナーを付着させて可視化する所謂反転現像では、トナーは静電潜像の極性と同極性に帯電するトナーを使用する。尚、高電位、低電位というのは、絶対値による表現である。いずれにしても、磁性トナー14は現像スリーブ18との摩擦により静電潜像を現像するための極性に帯電される。

【0093】図11は、本発明に係わる現像装置の他の実施例を示す構成断面図、図12は本発明に係わる現像装置の更に他の実施例を示す構成断面図である。

【0094】図11及び図12の現像装置では、現像スリーブ18上の磁性トナー14の層厚を規制する部材として、ウレタンゴム、シリコンゴム等のゴム弾性を有する材料、或いはリン青銅、ステンレス鋼等の金属弾性を有する材料などの弾性板20を使用し、この弾性板20を図11の現像装置では現像スリーブ18に回転方向と逆方向の姿勢で圧接させ、図12の現像装置では現像スリーブ18に回転方向と同方向の姿勢で圧接させていることが特徴である。このような現像装置では、現像スリーブ18上に更に薄いトナー層を形成することができる。図11及び図12の現像装置のその他の構成は図10に示した現像装置と基本的に同じで、図11及び図12において図10に付した符号と同一の符号は同一の部材を示す。

【0095】上記のようにして現像スリーブ18上にトナー層を形成する図11、図12に示すような現像装置は、磁性トナーを主成分とする磁性一成分現像剤を使用するものに適している。いずれの場合も、弾性板20によりトナーを現像スリーブ18上に擦りつけるため、トナーの摩擦帯電量も多くなり、画像濃度の向上が図られる。従って高質環境下でのトナーの帯電量不足に対処するのに適している。

【0096】さて、前記の現像スリーブ18は、スリーブ基体16の微細凹凸の設けられた表面、即ち粗面に、

少なくともグラファイト等の導電性微粒子を含有、分散した樹脂被膜層7を形成してなっている。磁性トナー14はこの樹脂被膜層7により、潜像を現像するための極性に摩擦帯電される。樹脂被膜層7の表面には含有させたグラファイト等の微粒子が露出されている。グラファイト等の導電性微粒子はトナー14の帯電過多分をリークさせ、又優れた固体潤滑性を有しているため、微粉トナーの現像スリーブ18への付着力を低下させるのに役立っている。

10 【0097】本発明におけるクリーニング機構の構成は、その代表例を示せば図13のごとくである。31は弾性ブレードでホルダー33にて保持された状態で感光体ドラム11に、ある程度の当接圧をかけられた状態で接触している。図13では34が、その当接圧をかけるための部材である。

【0098】潜像形成体（感光体ドラム）11とは、電子写真方式では感光体であり、最も多くの場合ドラム状支持体の上に形成されている。図13では矢印がその進行方向である。又、36は弾性ブレードによりかき落とされた潜像形成体11上のトナーを、廃トナー搬送部35に導くためのガイド板である。なおこのガイド板36は薄く柔らかいので潜像形成体上に付着したトナーは一旦はその下をすり抜け、弾性ブレードでかき落とされる。又、37はクリーニング機構の外壁である。

【0099】図14は弾性ブレード31により、潜像形成体11上のトナーがかき落とされる状況を示している。弾性ブレード31の先端部でトナーが溜まり、押しつぶされる傾向があることはすでに述べた。

【0100】図15は弾性ブレード31のホルダー33と潜像形成体11のなす交差角 $\phi$ を説明する図である。即ち、交差角 $\phi$ が $90^\circ$ 未満であるとは、ホルダーの弾性ブレードを支持している方向（Y-Y）へ延長線を延ばし、潜像形成体面に到達した箇所と潜像形成体面上に接線（X-X）を引いた場合、この接線と延長線のなす角度が $90^\circ$ 未満であるという意味である。

【0101】この角度が $90^\circ$ 以上で十分なクリーニング性を確保しようとする、トナーが押しつぶされるように働く力により、長期使用の間には潜像形成体にトナーが付着する問題がでるため耐久性が確保されない。

40 又、下限の角度としては、特に明らかなものはないが、クリーニング力という意味では $15^\circ$ 以上であることが好ましい。また、角度の好ましい範囲としては、 $20^\circ \sim 90^\circ$ 、さらに好ましくは $25^\circ \sim 80^\circ$ である。

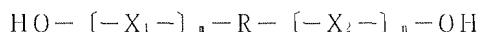
【0102】又、本発明に用いられる弾性ブレードの材質としては、ウレタンゴム、シリコンゴム、フッ素ゴム、クロロプレンゴム、ブタジエンゴム等を用いることが出来る。特に中ではウレタンゴム系の材質が好ましく、とりわけ特開昭59-30574号公報記載の如き、30重量%以上のカプロラクトンエステル成分を含有し、平均分子量1000～4000のポリカプロラク

トンエステルとポリイソシアネートとを反応硬化せしめて得られるウレタンゴムが好ましい。

【0103】なお、この平均分子量とは、ポリカプロラクトンエステルに無水酢酸及びピリジンよりなるアセチル化試薬を使用してアセチル化反応を行った際に生成する酢酸を中和する水酸化カリウム量から末端OH基を定量し、数平均分子量を算出したものである。

【0104】なお、本発明で好ましく使用されるポリカプロラクトンエステルの一般式は下記で示すことができる。

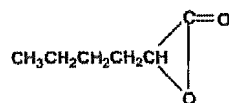
【0105】



ここで、 $X_1$ 、 $X_2$ はカプロラクトン環の開裂残基であって、お互いに同じでも異なってもよく、 $m$ と $n$ の和は2～35、 $m:n=3:1 \sim 1:3$ となるような範囲である。 $R$ は $X_1$ 、 $X_2$ の連結基で炭素数が300以下の2価の有機基である。上記一般式で示される化合物の平均分子量は1000～4000であり、カプロラクトンエステル成分の含有量は30重量%以上である。

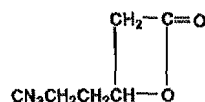
【0106】この平均分子量は、ポリカプロラクトンエ

【A-1】



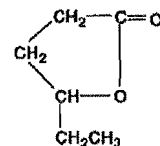
( $\alpha$ -カプロラクトン)

【A-2】



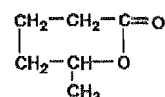
( $\beta$ -カプロラクトン)

【A-3】



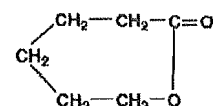
( $\gamma$ -カプロラクトン)

【A-4】



( $\delta$ -カプロラクトン)

【A-5】



( $\epsilon$ -カプロラクトン)

【0111】

50 【化2】

＊を加え、規定の反応温度及び一定時間でアセチル化させ、生ずる酢酸を中和するに必要な水酸化カリウムの量によって末端OH基を定量し、数平均分子量を測定したときの値を示す。

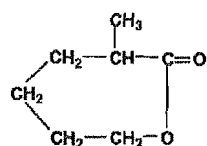
【0107】このポリカプロラクトンエステルを製造するためには、同種又は異種のカプロラクトン化合物2～35モルに対して1モルの重合開始剤を加え、温度150～300℃の条件で開環付加重合せしめて平均分子量1000～4000のポリカプロラクトンエステルを得る。前記重合開始剤としては、例えば、 $-\text{OH}$ 基、 $-\text{NH}_2$ 基又は $-\text{SH}$ 基等の活性水素を2個以上有する有機化合物をあげることができる。

【0108】前記一般式のカプロラクトン環開裂残基を形成するためのカプロラクトン化合物は、3～7員環を有し、炭素数が6個の化合物であるが、ラクトン環を構成する炭素原子にさらにメチル基またはエチル基等の低級アルキル基が結合されたものも含まれる。

【0109】具体例を下記に示す。

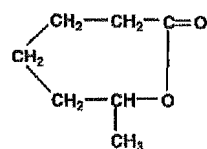
【0110】

【化1】

21  
〔A-6〕

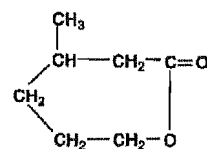
(α-メチル-ε-カプロラクトン)

〔A-7〕



(ε-メチル-ε-カプロラクトン)

〔A-8〕



(β-メチル-ε-カプロラクトン)

【0112】又、前記一般式における連結基Rを形成するための重合開始剤としては、例えば下記の化合物例を挙げることが出来る。

\* 【0113】

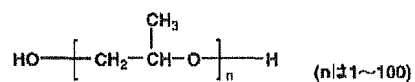
【化3】

\*20

〔I-1〕 水

〔I-2〕 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (エチレングリコール)〔I-3〕 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ジエチレングリコール)〔I-4〕 HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH (ブタンジオール)

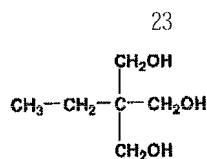
〔I-5〕



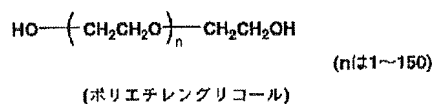
【0114】

【化4】

〔I-6〕



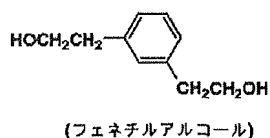
〔I-7〕



〔I-8〕



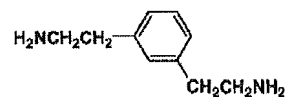
〔I-9〕



〔I-10〕



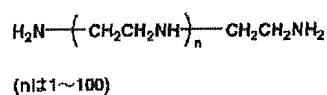
〔I-11〕



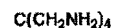
〔0115〕

〔化5〕

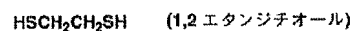
〔I-12〕



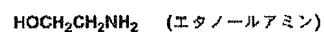
〔I-13〕



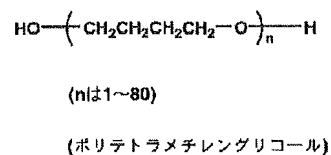
〔I-14〕



〔I-15〕



〔I-16〕



【0116】尚、本発明に係わるクリーニングブレードに有利に用いられるポリカプロラクトンエステルの商品として例えば下記商品名のもがある。

【0117】「NIA XPCP 0240」(ユニオンカーバイト社製)

「CATA 220」(ラポルデ社製)

「ODX 640」(大日本インキ社製)

以上のポリカプロラクトンエステルは、硬化剤の存在下でポリイソシアネートと反応して本発明に係わるクリーニングブレードの材質であるウレタンゴムとなるが、ここにおいてポリイソシアネートとしては、例えば次のものを好適なものとして挙げることが出来る。

【0118】

〔化6〕

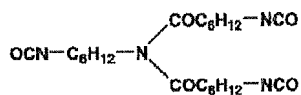
〔B-1〕

ヘキサメチレンジイソシアネート



市販品:「デスモジュールH」  
住友バイエルウレタン工業社製

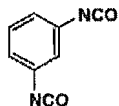
〔B-2〕



市販品:「デスモジュールN」  
住友バイエルウレタン工業社製

〔B-3〕

メタフェニレンジイソシアネート

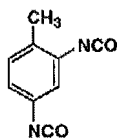


市販品:「ナフコネート」  
ナショナルアニリン社製

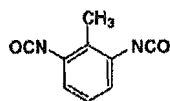
【0119】

〔B-4〕

\* \* 【化7】  
トリレンジイソシアネート



と

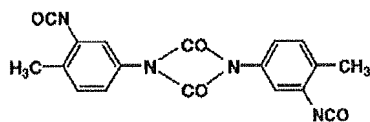


との混合物

市販品:「デスモジュールT」  
住友バイエルウレタン工業社製  
「ハイレンTM」デュポン社製

〔B-5〕

2,4-トリレンジイソシアネートダイマー

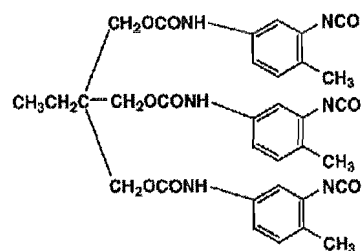


市販品:「デスモジュールTT」  
住友バイエルウレタン工業社製

【0120】

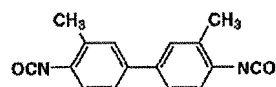
【化8】

〔B-6〕 トリレンイソシアネートとトリメチロールプロパンとの反応生成物



市販品:「デスモジュール」  
住友バイエルウレタン工業社製  
市販品:「コロネートL」  
日本ポリウレタン工業社製

〔B-7〕 3,3'-ジメチル-ジフェニル-4,4'-ジイソシアネート

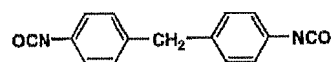


市販品:「ハイレックスH」  
デュポン社製

【0121】

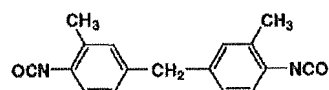
＊ ＊ 【化9】

〔B-8〕 ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート



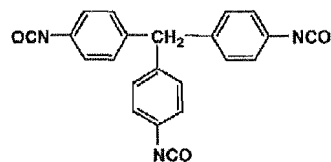
市販品:「ミリオネートMT」  
日本ポリウレタン工業社製

〔B-9〕 3,3'-ジメチル-ジフェニルメタン-4,4'-ジイソシアネート



市販品:「ハイレックスDMM」  
デュポン社製

〔B-10〕 トリフェニルメタン-トリイソシアネート



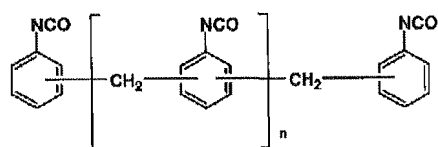
市販品:「デスモジュールR」  
住友バイエルウレタン工業社製

【0122】

【化10】



29  
【B-11】 ポリメチレンフェニルイソシアネート



市販品:「ミリオネートMR」  
日本ポリウレタン工業社製

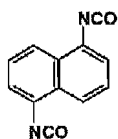
＊【0123】又、硬化剤の具体例としては、次のものを  
挙げることができる。

【0124】

【化11】

10

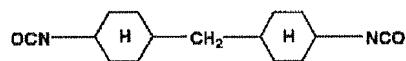
【B-12】 ナフタレン-1,5-ジイソシアネート



市販品:「デスモジュール15」  
住友バイエルウレタン工業社製

【B-13】 ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート

20



アライドケミカル社製

＊

【C-1】  $\text{HO}(\text{CH}_2)_4\text{OH}$  (1,4ブタンジオール)

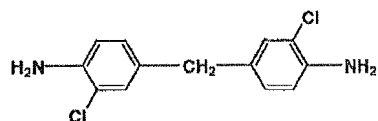
【C-2】  

$$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ | \quad \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$$
 (2,3ブタンジオール)

【C-3】  

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ | \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$$
 (1,1,1-トリメチロールプロパン)

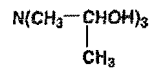
【C-4】



(3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

【0125】

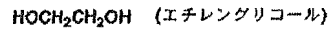
【C-5】



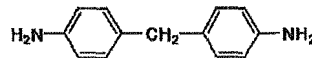
(トリイソプロパノールアミン)

\* \* 【化12】

【C-6】

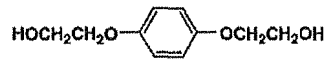


【C-7】



(4,4'-ジアミノジフェニルメタン)

【C-8】



(ヒドロキノンビス(β-ヒドロキシエチル)エーテル)

【0126】以上のポリカプロラクトンエステル等から構成されるクリーニングブレードの製造する方法としては、特に限定されるものではないが、例えば下記の方法をあげることができる。

【0127】すなわち、脱水処理を行ったポリカプロラクトンエステルとポリイソシアネートとを混合し、温度70～150℃で10～120分間反応させてウレタンプレポリマーを調製し、このウレタンプレポリマーに対してポリイソシアネートによるイソシアネート基のモル数と、ポリエステル及び硬化剤による水酸基及び／又はアミノ基のモル数との比が1.00～1.30になるような割合で硬化剤を加えて液状のゴム組成物をつくり、このゴム組成物を例えば温度140℃に保温した遠心鋳造機に注入する。ついで、高速に回転させた遠心力によりロータ内面に均一な厚さで延伸され、円筒状の膜を形成させる。その後、硬化剤による架橋反応が進行し、固化され、ウレタンゴムが形成される。

【0128】本発明において弾性ブレードは、使用時の押圧力としては15～25g/cmがよく、物性的にはJIS K 6301によって測定された硬度60～90°、引っ張り強さ250kg/cm<sup>2</sup>以上、反発弾性が20kg/cm<sup>2</sup>以上のものがよい。好ましくは、引っ張り強さでは250～800kg/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは300～600kg/cm<sup>2</sup>、反発弾性では20～100kg/cm<sup>2</sup>、更に好ましくは30～90kg/cm<sup>2</sup>である。

【0129】本発明に使用される好適な定着方法は、熱ロール定着方式があげられる。

【0130】この定着方式では、多くの場合表面にテト

ラフルオロエチレンやポリテトラフルオロエチレンパーフルオロアルコキシビニルエーテル共重合体類等を被覆した鉄やアルミニウム等で構成される金属シリンダー内部に熱源を有する上ローラーとシリコンゴム等で形成された下ローラーとから形成されている。熱源としては、線状のヒーターを有し、上ローラーの表面温度を120～200℃程度に加熱するものが代表例である。定着部に於いては上ローラーと下ローラー間に圧力を加え、下ローラーを変形させ、いわゆるニップを形成する。ニップ幅としては1～10mm、好ましくは1.5～7mmである。定着線速は40mm/sec～400mm/secが好ましい。ニップが狭い場合には熱を均一にトナーに付与することができなくなり、定着のムラを発生する。一方でニップ幅が広い場合には樹脂の溶融が促進され、定着オフセットが過多となる問題を発生する。

【0131】定着クリーニングの機構を付与して使用してもよい。この方式としてはシリコンオイルを定着の上ローラーあるいはフィルムに供給する方式やシリコンオイルを含浸したパッド、ローラー、ウェッジ等でクリーニングする方法が使用できる。

【0132】

【実施例】本発明をその実施態様を示してさらに説明するが、無論、本発明の態様はこれに限定されるものではない。

【0133】(着色粒子製造例1：乳化重合法の例) n-ドデシル硫酸ナトリウム0.90kgと純水10.0lを入れ攪拌溶解する。この溶液に、リーガル330R(キャボット社製カーボンブラック)1.20kgを徐

30

40

50

々に加え、1時間よく攪拌した後に、サンドグラインダー（媒体型分散機）を用いて、20時間連続分散した。このものを「着色剤分散液1」とする。また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgとイオン交換水4.0lからなる溶液を「アニオン界面活性剤溶液A」とする。

【0134】ノニルフェノールポリエチレンオキシサイド10モル付加物0.014kgとイオン交換水4.0lからなる溶液を「ノニオン界面活性剤溶液B」とする。過硫酸カリウム223.8gをイオン交換水12.0lに溶解した溶液を「開始剤溶液C」とする。

【0135】温度センサー、冷却管、窒素導入装置を付けた100lのGL（グラスライニング）反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度=29.9%）3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液A」全量と「ノニオン界面活性剤溶液B」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0lを加える。

【0136】加熱を開始し、液温度が75℃になったところで、「開始剤溶液C」全量を滴下して加えた。その後、液温度を75℃±1℃に制御しながら、スチレン12.1kgとアクリル酸n-ブチル2.88kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン548gとを滴下しながら投入する。滴下終了後、液温度を80℃±1℃に上げて、6時間加熱攪拌を行った。ついで、液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止し、ポールフィルターで濾過し、これを「ラテックス①-A」とする。

【0137】なお、ラテックス①-A中の樹脂粒子のガラス転移温度は57℃、軟化点は121℃、分子量分布は、重量平均分子量=1.27万、重量平均粒径は120nmであった。

【0138】また、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.055kgをイオン交換純水4.0lに溶解した溶液を「アニオン界面活性剤溶液D」とする。また、ノニルフェノールポリエチレンオキシサイド10モル付加物0.014kgをイオン交換水4.0lに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液E」とする。

【0139】過硫酸カリウム（関東化学社製）200.7gをイオン交換水12.0lに溶解した溶液を「開始剤溶液F」とする。

【0140】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、楕形パッフルを付けた100lのGL反応釜に、WAXエマルジョン（数平均分子量3000のポリプロピレンエマルジョン：数平均一次粒子径=120nm/固形分濃度29.9%）3.41kgと「アニオン界面活性剤溶液D」全量と「ノニオン界面活性剤溶液E」全量とを入れ、攪拌を開始する。次いで、イオン交換水44.0lを投入する。加熱を開始し、液温度が70℃になった

ところで、「開始剤溶液F」を添加する。ついで、スチレン11.0kgとアクリル酸n-ブチル4.00kgとメタクリル酸1.04kgとt-ドデシルメルカプタン9.02gとをあらかじめ混合した溶液を滴下する。滴下終了後、液温度を72℃±2℃に制御して、6時間加熱攪拌を行った。さらに、液温度を80℃±2℃に上げて、12時間加熱攪拌を行った。液温度を40℃以下に冷却し攪拌を停止する。ポールフィルターで濾過し、この濾液を「ラテックス①-B」とした。

【0141】なお、ラテックス①-B中の樹脂粒子のガラス転移温度は58℃、軟化点は132℃、分子量分布は、重量平均分子量=24.5万、重量平均粒径は110nmであった。

【0142】塩析剤としての塩化ナトリウム5.36kgをイオン交換水20.0lに溶解した溶液を「塩化ナトリウム溶液G」とする。

【0143】フッ素系ノニオン界面活性剤1.00gをイオン交換水1.00lに溶解した溶液を「ノニオン界面活性剤溶液H」とする。

【0144】温度センサー、冷却管、窒素導入装置、100lのSUS反応釜に、上記で作製したラテックス①-A=20.0kgとラテックス①-B=5.2kgと着色剤分散液1=0.4kgとイオン交換水20.0kgとを入れ攪拌する。ついで、40℃に加熱し、塩化ナトリウム溶液G、イソプロパノール（関東化学社製）6.00kg、ノニオン界面活性剤溶液Hをこの順に添加する。その後、10分間放置した後に、昇温を開始し、液温度85℃まで60分で昇温する。液温度85℃±2℃にて、6時間加熱攪拌し、塩析/融着させる。その後、40℃以下に冷却し攪拌を停止する。11開き45μmの篩いで濾過し、この濾液を会合液①とする。ついで、ヌッチェを用いて、会合液①よりウェットケーキ状の非球形状粒子を濾取した。その後、イオン交換水により洗浄した。

【0145】この非球形状粒子をフラッシュジェットドライヤーを用いて吸気温度60℃にて乾燥させ、ついで流動層乾燥機を用いて60℃の温度で乾燥させた。なお、得られた着色粒子の体積平均粒径は6.5μmであり、重量平均分子量（Mw）は67,000、数平均分子量（Mn）は5,800、Mw/Mn=11.5であった。

【0146】（着色粒子製造例2：乳化重合法の例）着色粒子製造例1に於いて、着色剤をカーボンブラックの代わりに磁性粉（球形マグネタイト：数平均一次粒子径=210nm）を30.0kg使用した他は同様にして着色粒子を得た。このものの体積平均粒径は6.3μmであった。重量平均分子量（Mw）は67,000、数平均分子量（Mn）は5,800、Mw/Mn=11.5であった。

【0147】（着色粒子製造例3：懸濁重合法の例）ス

チレン=165g、n-ブチルアクリレート=35g、カーボンブラック=10g、ジ-*t*-ブチルサリチル酸金属化合物=2g、スチレン-メタクリル酸共重合体=8g、パラフィンワックス (mp=70℃)=20gを60℃に加温し、TKホモミキサー (特殊機化工業社製) にて12000rpmで均一に溶解、分散した、これに重合開始剤として2, 2'-アゾビス (2, 4-バレントロリル) =10gを加えて溶解させ、重合性単量体組成物を調製した。ついで、イオン交換水710gに0.1M磷酸ナトリウム水溶液450gを加え、TKホモミキサーにて13000rpmで攪拌しながら1.0M塩化カルシウム68gを徐々に加え、磷酸三カルシウムを分散させた懸濁液を調製した。この懸濁液に上記重合性単量体組成物を添加し、TKホモミキサーにて10000rpmで20分間攪拌し、重合性単量体組成物を造粒した。その後、攪拌翼の構成を別表とした反応装置を使用し、80℃にて10時間反応させた。塩酸により磷酸三カルシウムを溶解除去し、ついで濾過、洗浄、乾燥を行って体積平均粒径が6.9μmの着色粒子を得 \*

\*た。重量平均分子量 (Mw) は78,000、数平均分子量 (Mn) は5,900、Mw/Mn=13.2であった。

【0148】 (着色粒子製造例4: 懸濁重合法の例) 着色粒子製造例3に於いて、着色剤をカーボンブラックの代わりに磁性粉 (球形マグネタイト: 数平均一次粒子径=210nm) を120g使用した他は同様にして着色粒子を得た。このものの体積平均粒径は6.7μmであった。重量平均分子量 (Mw) は78,000、数平均分子量 (Mn) は5,900、Mw/Mn=13.2であった。

【0149】 以下に、着色粒子の製造例で攪拌槽の構成を種々に変更した例と粒子の形状を下記表1, 2に示す。

【0150】 尚、上下段の間隙及び攪拌翼高さにおける%とは、静置状態での液面高さに対する比率である。

【0151】

【表1】

着色粒子番号	重合法例	角度α	攪拌翼構成	上下段の間隙	攪拌翼高さ	(X/Y)=1.2~3.0のトナー個数%	形状係数の算術平均値と1.5~2.0の個数%
着色粒子1	製造例1	5°	図6	2%	85%	5%	1.56/81%
着色粒子2	製造例1	15°	図6	2%	85%	31%	1.54/92%
着色粒子3	製造例1	25°	図6	2%	65%	23%	1.55/89%
着色粒子4	製造例1	45°	図6	2%	85%	14%	1.52/81%
着色粒子5	製造例1	95°	図6	2%	85%	3%	1.54/82%
着色粒子6	製造例1	15°	図7	2%	85%	26%	1.55/93%
着色粒子7	製造例1	15°	図8	2%	85%	32%	1.59/89%
着色粒子8	製造例1	15°	図5	2%	85%	26%	1.52/83%
着色粒子9	製造例3	5°	図8	2%	85%	4%	1.12/21%
着色粒子10	製造例3	15°	図8	2%	85%	35%	1.13/22%
着色粒子11	製造例3	25°	図8	2%	85%	29%	1.15/21%
着色粒子12	製造例3	45°	図8	2%	85%	13%	1.12/15%
着色粒子13	製造例3	95°	図8	2%	85%	2%	1.12/21%
着色粒子14	製造例3	15°	図7	2%	85%	29%	1.13/22%
着色粒子15	製造例3	15°	図6	2%	85%	33%	1.14/21%
着色粒子16	製造例3	15°	図5	2%	85%	25%	1.14/15%
着色粒子17	製造例2	5°	図5	2%	85%	4%	1.58/85%
着色粒子18	製造例2	15°	図5	2%	85%	30%	1.59/93%
着色粒子19	製造例2	25°	図5	2%	65%	24%	1.56/91%
着色粒子20	製造例2	45°	図5	2%	85%	13%	1.55/82%
着色粒子21	製造例2	95°	図5	2%	85%	2%	1.55/86%
着色粒子22	製造例2	15°	図7	2%	85%	29%	1.54/91%
着色粒子23	製造例2	15°	図8	2%	85%	33%	1.55/87%
着色粒子24	製造例2	15°	図6	2%	85%	15%	1.50/82%

【0152】

【表2】

着色粒子 番号	重合法例	角度 $\alpha$	攪拌翼 構成	上下段 の間隙	攪拌翼 高さ	(X/Y)= 1.2~3.0 のトナー 個数%	形状係数の 算術平均値と 1.5~2.0 の個数%
着色粒子 25	製造例 4	5°	図 7	2%	85%	3%	1.13/23%
着色粒子 26	製造例 4	15°	図 7	2%	85%	35%	1.13/24%
着色粒子 27	製造例 4	25°	図 7	2%	65%	28%	1.12/19%
着色粒子 28	製造例 4	45°	図 7	2%	85%	17%	1.16/13%
着色粒子 29	製造例 4	95°	図 7	2%	85%	3%	1.11/15%
着色粒子 30	製造例 4	15°	図 5	2%	85%	30%	1.12/14%
着色粒子 31	製造例 4	15°	図 6	2%	85%	34%	1.13/19%
着色粒子 32	製造例 4	15°	図 8	2%	85%	26%	1.13/16%
着色粒子 33	製造例 1	15°	図 6	2%	85%	41%	1.56/85%
着色粒子 34	製造例 2	15°	図 6	2%	85%	41%	1.55/88%
着色粒子 35	製造例 3	15°	図 6	2%	85%	42%	1.22/15%
着色粒子 36	製造例 4	15°	図 6	2%	85%	42%	1.21/15%
着色粒子 37	製造例 1	15°	図 9	2%	85%	46%	1.65/89%
着色粒子 38	製造例 2	15°	図 9	2%	85%	47%	1.66/91%
着色粒子 39	製造例 3	15°	図 9	2%	85%	47%	1.23/19%
着色粒子 40	製造例 4	15°	図 9	2%	85%	46%	1.23/18%
着色粒子 41	製造例 1	—	図 1	2%	85%	0.2%	1.53/84%
着色粒子 42	製造例 2	—	図 1	2%	85%	0.2%	1.52/86%
着色粒子 43	製造例 3	—	図 1	2%	85%	0.2%	1.21/13%
着色粒子 44	製造例 4	—	図 1	2%	85%	0.2%	1.20/12%
着色粒子 45	製造例 1	0°	図 16	2%	85%	52%	1.53/92%
着色粒子 46	製造例 2	0°	図 16	2%	85%	53%	1.52/93%
着色粒子 47	製造例 3	0°	図 16	2%	85%	55%	1.21/23%
着色粒子 48	製造例 4	0°	図 16	2%	85%	54%	1.20/24%

【0153】\*着色粒子33~36では、その他のものと比較して攪拌翼の回転数を2倍に増加させた。

を調製した。  
30 【0155】

【0154】着色粒子1~48に対して、別途示す外添剤を添加し、ヘンシェルミキサーにより混合してトナー

【表3】

トナー番号	着色粒子番号	外添剤種及び添加量
トナー1	着色粒子1	シリカ A=0.8 重量%
トナー2	着色粒子2	シリカ A=0.9 重量%
トナー3	着色粒子3	シリカ A=1.2 重量%
トナー4	着色粒子4	シリカ B=1.1 重量%
トナー5	着色粒子5	シリカ C=1.0 重量%
トナー6	着色粒子6	シリカ A=0.8 重量%/チタニア A=0.8 重量%
トナー7	着色粒子7	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー8	着色粒子8	シリカ A=0.8 重量%/チタニア C=0.8 重量%
トナー9	着色粒子9	シリカ A=0.8 重量%
トナー10	着色粒子10	シリカ A=0.9 重量%
トナー11	着色粒子11	シリカ A=1.2 重量%
トナー12	着色粒子12	シリカ B=1.1 重量%
トナー13	着色粒子13	シリカ C=1.0 重量%
トナー14	着色粒子14	シリカ A=0.8 重量%/チタニア A=0.8 重量%
トナー15	着色粒子15	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー16	着色粒子16	シリカ A=0.8 重量%/チタニア C=0.8 重量%
トナー17	着色粒子17	シリカ A=0.8 重量%
トナー18	着色粒子18	シリカ A=0.9 重量%
トナー19	着色粒子19	シリカ A=1.2 重量%
トナー20	着色粒子20	シリカ B=1.1 重量%
トナー21	着色粒子21	シリカ C=1.0 重量%
トナー22	着色粒子22	シリカ A=0.8 重量%/チタニア A=0.8 重量%
トナー23	着色粒子23	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー24	着色粒子24	シリカ A=0.8 重量%/チタニア C=0.8 重量%

【0156】

\* \* 【表4】

トナー番号	着色粒子番号	外添剤種及び添加量
トナー25	着色粒子25	シリカ A=0.8 重量%
トナー26	着色粒子26	シリカ A=0.9 重量%
トナー27	着色粒子27	シリカ A=1.2 重量%
トナー28	着色粒子28	シリカ B=1.1 重量%
トナー29	着色粒子29	シリカ C=1.0 重量%
トナー30	着色粒子30	シリカ A=0.8 重量%/チタニア A=0.8 重量%
トナー31	着色粒子31	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー32	着色粒子32	シリカ A=0.8 重量%/チタニア C=0.8 重量%
トナー33	着色粒子33	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー34	着色粒子34	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー35	着色粒子35	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー36	着色粒子36	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー37	着色粒子37	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー38	着色粒子38	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー39	着色粒子39	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー40	着色粒子40	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー41	着色粒子41	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー42	着色粒子42	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー43	着色粒子43	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー44	着色粒子44	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー45	着色粒子45	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー46	着色粒子46	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー47	着色粒子47	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%
トナー48	着色粒子48	シリカ A=0.8 重量%/チタニア B=0.8 重量%

【0157】\*シリカA：数平均一次粒子径=12nm

/ヘキサメチルジシラザン処理/疎水化度=69

\*シリカB：数平均一次粒子径=12nm/ジメチルシ

リコーンオイル処理/疎水化度=68

\*シリカC：数平均一次粒子径=10nm/ジクロロジ

メチルシラン処理/疎水化度=59

\*チタニアA：数平均一次粒子径=25nm/オクチル

トリメトキシシラン処理/疎水化度=64

\*チタニアB：数平均一次粒子径=35nm/ヘキシル

トリメトキシシラン処理/疎水化度=68

\*チタニアC：数平均一次粒子径＝20nm／ステアリン酸亜鉛処理／疎水化度＝58

評価（接触現像方式：二成分現像）

トナー1～16及びトナー33、35、37、39、41、43、45、47に対して、シリコン樹脂を被覆した体積平均粒径60μmのフェライトキャリアと混合してトナー濃度が6%の現像剤を調製した。

【0158】こので調製した現像剤を使用し、コニカ社製デジタル複写機Konica7060を用い実写評価を実施した。条件は下記に示す条件である。感光体として積層型有機感光体を使用した。

【0159】現像条件

DCバイアス；－500V

Dsd（感光体と現像スリーブ間距離）；600μm

現像剤層規制；磁性H-Cut方式

現像剤層厚；700μm

現像スリーブ径；40mm

又、感光体に残留する未転写トナーは、厚さ3.0mmのウレタンゴム製ブレードにてクリーニングする方法を採用した。ブレードと感光体との間に形成された角度は45°とした。

【0160】なお、ウレタンゴム製ブレードは、A-5のε-カプロラクトンをエチレングリコールで重合させたもので、カプロラクトン含有量が98重量%、平均分子量が2500のものに、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネートを加え、70℃にて100分間反応させ、さらに架橋剤としての1,4ブタンジオールを加えて120℃で反応させ、さらに遠心鑄造機に投入し、1000rpmで回転させながら140℃で80分間反応させて得られたものを使用した。JISK6301で測定される硬度は70°、引っ張り強さは393kg/cm<sup>2</sup>、反発弾性は52kg/cm<sup>2</sup>である。さ

らに、押圧力は18g/cmとした。なお、トナー9～16及びトナー35、39、43、47を使用した場合には、ブレードクリーニングではクリーニングが完全にできない場合があるため、ブレードクリーニングの前にファアブラシを設置し、クリーニング性を向上させて使用した。

【0161】使用する画像支持体としては連量が55kgの普通紙を使用し、横方向に画像を形成した。また、画像形成条件としては低温低湿環境（10℃、15%RH）及び高温高湿環境（30℃、80%RH）の2種の環境条件にて上記現像剤を用いて印字評価を実施した。印字は1ドットの画像を2ドット間隔で形成したハーフトーン画像を使用し、連続で印字を行い、総数5万枚の印字を行った。5万枚後（50kc）の画像に関して画像欠陥の有無を目視にて判定した。

【0162】判定基準は下記である。

【0163】ランクA：画像欠陥無し、  
ランクB：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個未満存在、

ランクC：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個以上存在、

ランクD：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個以上存在し、更に0.5mm径を超える黒ポチもある。

【0164】画質評価は、画像の最高濃度、カブリ濃度を比較した。画像濃度はマクベス社製RD-918を使用し、絶対反射濃度で比較した。カブリは紙の濃度を「0」とした相対反射濃度で比較した。

【0165】下記にその結果を示す。

【0166】

【表5】

実施例番号	トナー番号	画像欠陥	最高画像濃度		カブリ	
			初期	50kc 後	初期	50kc 後
実施例 1	トナー 1	ランク B	1.39	1.34	0.000	0.007
実施例 2	トナー 2	ランク A	1.36	1.32	0.000	0.003
実施例 3	トナー 3	ランク A	1.39	1.36	0.000	0.002
実施例 4	トナー 4	ランク B	1.39	1.36	0.000	0.002
実施例 5	トナー 5	ランク B	1.38	1.32	0.000	0.008
実施例 6	トナー 6	ランク A	1.38	1.32	0.000	0.003
実施例 7	トナー 7	ランク A	1.38	1.32	0.000	0.004
実施例 8	トナー 8	ランク A	1.38	1.35	0.000	0.003
実施例 9	トナー 9	ランク B	1.36	1.32	0.000	0.008
実施例 10	トナー 10	ランク A	1.37	1.32	0.000	0.003
実施例 11	トナー 11	ランク A	1.38	1.34	0.000	0.003
実施例 12	トナー 12	ランク B	1.39	1.37	0.000	0.002
実施例 13	トナー 13	ランク B	1.38	1.33	0.000	0.008
実施例 14	トナー 14	ランク A	1.38	1.33	0.000	0.003
実施例 15	トナー 15	ランク A	1.38	1.33	0.000	0.003
実施例 16	トナー 16	ランク A	1.37	1.32	0.000	0.004
実施例 17	トナー 33	ランク A	1.37	1.28	0.000	0.006
実施例 18	トナー 35	ランク A	1.37	1.27	0.000	0.008
実施例 19	トナー 37	ランク A	1.37	1.27	0.000	0.009
実施例 20	トナー 39	ランク A	1.37	1.28	0.000	0.009
比較例 1	トナー 41	ランク C	1.37	1.32	0.000	0.005
比較例 2	トナー 43	ランク C	1.37	1.31	0.000	0.005
比較例 3	トナー 45	ランク D	1.37	1.32	0.000	0.012
比較例 4	トナー 47	ランク D	1.37	1.22	0.000	0.011

【0167】

\* \* 【表6】

実施例番号	トナー番号	画像欠陥 発生枚数	最高画像濃度		カブリ	
			初期	50kc 後	初期	50kc 後
実施例 21	トナー 1	ランク B	1.42	1.38	0.000	0.007
実施例 22	トナー 2	ランク A	1.41	1.35	0.000	0.003
実施例 23	トナー 3	ランク A	1.41	1.38	0.000	0.002
実施例 24	トナー 4	ランク A	1.41	1.38	0.000	0.002
実施例 25	トナー 5	ランク B	1.42	1.36	0.000	0.009
実施例 26	トナー 6	ランク A	1.42	1.35	0.000	0.003
実施例 27	トナー 7	ランク A	1.42	1.34	0.000	0.004
実施例 28	トナー 8	ランク A	1.41	1.36	0.000	0.003
実施例 29	トナー 9	ランク B	1.41	1.35	0.000	0.009
実施例 30	トナー 10	ランク A	1.42	1.35	0.000	0.003
実施例 31	トナー 11	ランク A	1.42	1.35	0.000	0.004
実施例 32	トナー 12	ランク A	1.42	1.38	0.000	0.002
実施例 33	トナー 13	ランク B	1.41	1.36	0.000	0.009
実施例 34	トナー 14	ランク A	1.41	1.36	0.000	0.003
実施例 35	トナー 15	ランク A	1.41	1.35	0.000	0.003
実施例 36	トナー 16	ランク A	1.41	1.36	0.000	0.004
実施例 37	トナー 33	ランク A	1.41	1.34	0.000	0.007
実施例 38	トナー 35	ランク A	1.41	1.33	0.000	0.007
実施例 39	トナー 37	ランク A	1.37	1.31	0.000	0.009
実施例 40	トナー 39	ランク A	1.37	1.30	0.000	0.009
比較例 5	トナー 41	ランク C	1.41	1.33	0.000	0.011
比較例 6	トナー 43	ランク C	1.41	1.33	0.000	0.012
比較例 7	トナー 45	ランク D	1.41	1.34	0.000	0.015
比較例 8	トナー 47	ランク D	1.41	1.33	0.000	0.016

【0168】評価（非接触現像方式：磁性一成分現像）  
 上記で調製したトナー 17～32 及びトナー 34、3  
 6、38、40、42、44、46、48 を使用し、コ

ニカ社製デジタル複写機 K o n i c a 7 0 5 0 を改造  
 し、磁性一成分現像に変更して実写評価を実施した。条  
 件は下記に示す条件である。感光体としては積層型有機



感光体を使用した。

【0169】

帯電器；スコトロロン

帯電圧；感光体帯電電位（初期帯電電位）720V

現像条件

DCバイアス；-500V

ACバイアス； $V_{pp}=1800V$ 、周波数=20kHz

Dsd（感光体と現像スリーブ間距離）；600 $\mu m$

現像剤層規制；磁性H-Cut方式

現像剤層厚；300 $\mu m$

現像スリーブ径；40mm（表面に導電性カーボンブラックを分散させたフェノール樹脂被覆有り）

又、感光体に残留する未転写トナーは、厚さ3.0mmのウレタンゴム製ブレードにてクリーニングする方法を採用した。ブレードと感光体との間に形成された角度は45°とした。

【0170】なお、ウレタンゴム製ブレードは、A-5の $\epsilon$ -カプロラク톤をエチレングリコールで重合させたもので、カプロラク톤含有量が99重量%、平均分子量が3900のものに、イソシアネートとしてジフェニルメタンジイソシアネートを加え、70℃にて100分間反応させ、さらに架橋剤としての1,4ブタンジオールを加えて120℃で反応させ、さらに遠心鑄造機に投入し、1000rpmで回転させながら140℃で80分間反応させて得られたものを使用した。JISK6301で測定される硬度は65°、引っ張り強さは374kg/cm<sup>2</sup>、反発弾性は55kg/cm<sup>2</sup>である。さらに、押圧力は18g/cmとした。なお、トナー25～32、36、40、44、48を使用した場合には、

ブレードクリーニングではクリーニングが完全にできないことがあるため、ブレードクリーニングの前にファーブラシを設置し、クリーニング性を向上させて使用した。

【0171】使用する画像支持体としては連量が55kgの普通紙を使用し、横方向に画像を形成した。また、画像形成条件としては低温低湿環境（10℃、15%RH）及び高温高湿環境（30℃、80%RH）の2種の環境条件にて上記現像剤を用いて印字評価を実施した。

10 印字は1ドットの画像を2ドット間隔で形成したハーフトーン画像を使用し、連続で印字を行い、総数5万枚の印字を行った。5万枚後（50kc）の画像に関して画像欠陥の有無を目視にて判定した。

【0172】判定基準は下記である。

【0173】ランクA：画像欠陥無し、

ランクB：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個未満存在、

ランクC：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個以上存在、

20 ランクD：0.5mm径以下の黒ポチがベタ白画像に5個以上存在し、更に0.5mm径を超える黒ポチもある。

【0174】画質評価は、画像の最高濃度、カブリ濃度を比較した。画像濃度はマクベス社製RD-918を使用し、絶対反射濃度で比較した。カブリは紙の濃度を「0」とした相対反射濃度で比較した。

【0175】下記にその結果を示す。

【0176】

【表7】

実施例番号	トナー番号	画像欠陥 発生枚数	最高画像濃度		カブリ	
			初期	50kc 後	初期	50kc 後
実施例 41	トナー 17	ランク B	1.40	1.35	0.000	0.006
実施例 42	トナー 18	ランク A	1.40	1.38	0.000	0.002
実施例 43	トナー 19	ランク A	1.39	1.37	0.000	0.002
実施例 44	トナー 20	ランク B	1.39	1.33	0.000	0.004
実施例 45	トナー 21	ランク B	1.40	1.35	0.000	0.008
実施例 46	トナー 22	ランク A	1.41	1.34	0.000	0.003
実施例 47	トナー 23	ランク A	1.40	1.33	0.000	0.004
実施例 48	トナー 24	ランク A	1.40	1.34	0.000	0.003
実施例 49	トナー 25	ランク B	1.40	1.33	0.000	0.008
実施例 50	トナー 26	ランク A	1.41	1.32	0.000	0.002
実施例 51	トナー 27	ランク A	1.41	1.34	0.000	0.004
実施例 52	トナー 28	ランク B	1.41	1.37	0.000	0.002
実施例 53	トナー 29	ランク B	1.39	1.34	0.000	0.008
実施例 54	トナー 30	ランク A	1.39	1.34	0.000	0.003
実施例 55	トナー 31	ランク A	1.39	1.34	0.000	0.003
実施例 56	トナー 32	ランク A	1.40	1.34	0.000	0.004
実施例 57	トナー 34	ランク A	1.40	1.33	0.000	0.006
実施例 58	トナー 36	ランク A	1.40	1.33	0.000	0.006
実施例 59	トナー 38	ランク A	1.40	1.32	0.000	0.007
実施例 60	トナー 40	ランク A	1.40	1.32	0.000	0.007
比較例 9	トナー 42	ランク C	1.40	1.32	0.000	0.007
比較例 10	トナー 44	ランク C	1.40	1.32	0.000	0.007
比較例 11	トナー 46	ランク D	1.40	1.32	0.000	0.012
比較例 12	トナー 48	ランク D	1.40	1.32	0.000	0.012

【0177】

\* \* 【表8】

実施例番号	トナー番号	画像欠陥 発生枚数	最高画像濃度		カブリ	
			初期	50kc 後	初期	50kc 後
実施例 61	トナー 17	ランク B	1.43	1.34	0.000	0.007
実施例 62	トナー 18	ランク A	1.42	1.37	0.000	0.002
実施例 63	トナー 19	ランク A	1.42	1.37	0.000	0.002
実施例 64	トナー 20	ランク A	1.41	1.35	0.000	0.007
実施例 65	トナー 21	ランク B	1.42	1.35	0.000	0.010
実施例 66	トナー 22	ランク A	1.41	1.34	0.000	0.002
実施例 67	トナー 23	ランク A	1.42	1.33	0.000	0.005
実施例 68	トナー 24	ランク A	1.42	1.35	0.000	0.004
実施例 69	トナー 25	ランク B	1.41	1.34	0.000	0.009
実施例 70	トナー 26	ランク A	1.42	1.35	0.000	0.003
実施例 71	トナー 27	ランク A	1.41	1.33	0.000	0.005
実施例 72	トナー 28	ランク A	1.42	1.37	0.000	0.002
実施例 73	トナー 29	ランク B	1.41	1.34	0.000	0.009
実施例 74	トナー 30	ランク A	1.42	1.34	0.000	0.003
実施例 75	トナー 31	ランク A	1.41	1.34	0.000	0.003
実施例 76	トナー 32	ランク A	1.42	1.34	0.000	0.004
実施例 77	トナー 34	ランク A	1.41	1.33	0.000	0.005
実施例 78	トナー 36	ランク A	1.42	1.33	0.000	0.005
実施例 79	トナー 38	ランク A	1.40	1.31	0.000	0.008
実施例 80	トナー 40	ランク A	1.40	1.31	0.000	0.008
比較例 13	トナー 38	ランク C	1.42	1.31	0.000	0.014
比較例 14	トナー 40	ランク C	1.42	1.31	0.000	0.015
比較例 15	トナー 42	ランク D	1.42	1.31	0.000	0.016
比較例 16	トナー 44	ランク D	1.42	1.31	0.000	0.013

【0178】表5～8より明らかなごとく、本発明内の  
ものだけが5万枚の印字後も良い特性を示している。

【0179】

【発明の効果】本発明により、高温高湿や低温低湿など  
の種々の環境でも長期に亘って安定した画像を形成する

50 ことができる、小粒径の静電荷像現像用トナーとその製

造方法及び画像形成方法を提供することが出来る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】従来用いられていた攪拌翼が一段の攪拌槽の斜視図。

【図 2】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 3】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の上面断面図。

【図 4】本発明の攪拌槽に用いられる攪拌翼例の正面図。

【図 5】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 6】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 7】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 8】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 9】本発明の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

【図 10】非接触現像方式の現像装置の一例の断面図。

【図 11】非接触現像方式の現像装置の一例の断面図。\*

\* 【図 12】非接触現像方式の現像装置の一例の断面図。

【図 13】本発明におけるクリーニング機構の構成断面図。

【図 14】クリーニング機構のトナーかき落としを説明する構成断面図。

【図 15】クリーニング機構のブレードホルダーの角度を説明する構成断面図。

【図 16】比較例用の攪拌翼を備えた攪拌槽の一例の斜視図。

10 【符号の説明】

1 ジャケット

2 攪拌槽

3 回転軸

4 下段の攪拌翼

5 上段の攪拌翼

11 感光体ドラム（潜像形成体）

13 ホッパー

14 磁性トナー

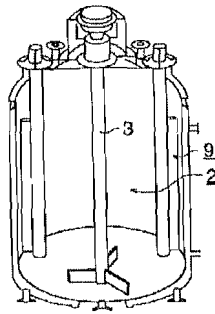
15 磁石

20 18 現像スリーブ

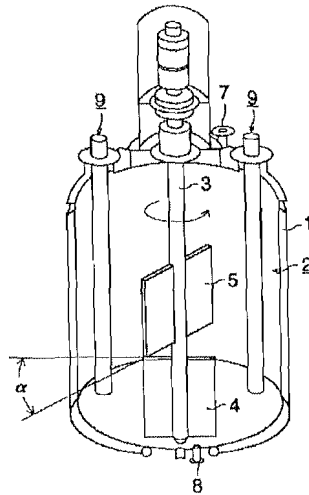
31 弾性ブレード

33 ホルダー

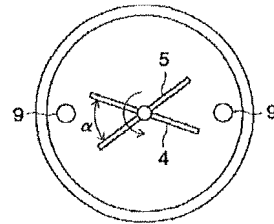
【図 1】



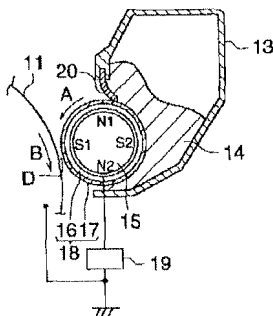
【図 2】



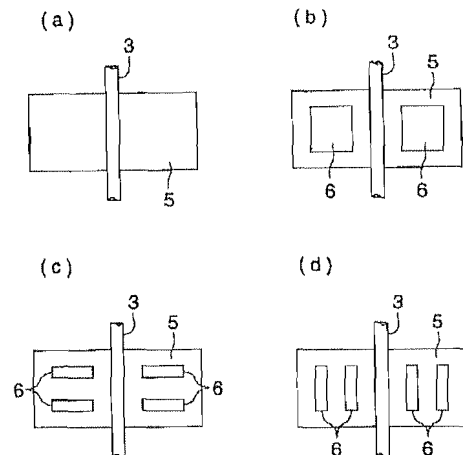
【図 3】



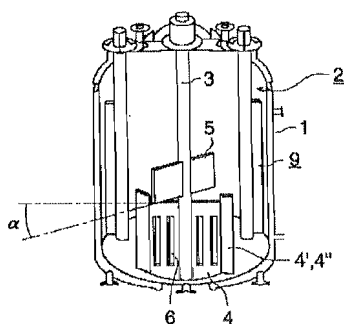
【図 12】



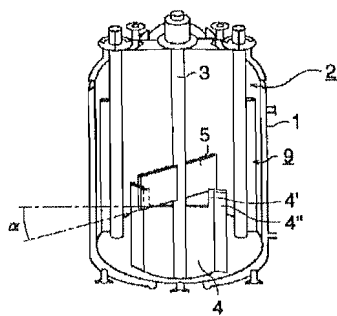
【図 4】



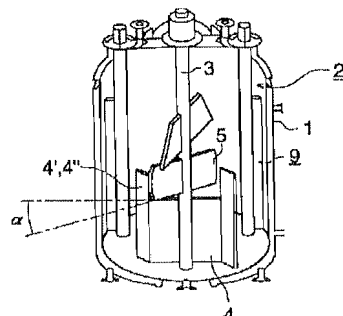
【図5】



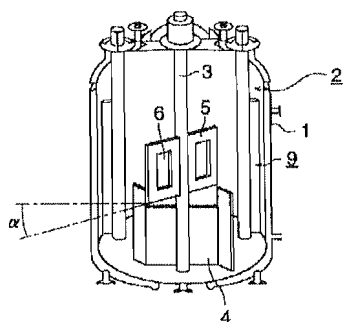
【図6】



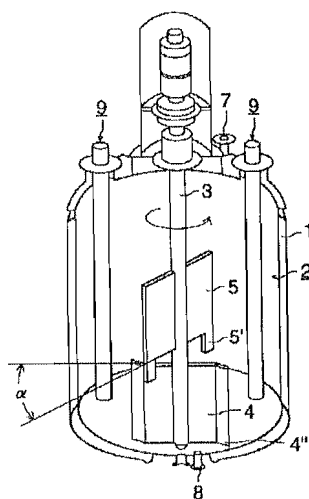
【図7】



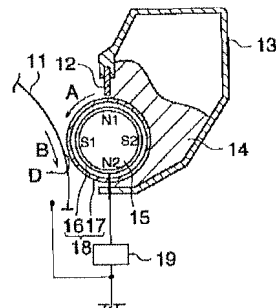
【図8】



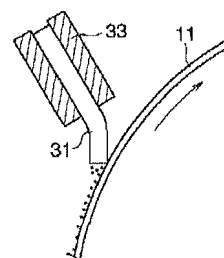
【図9】



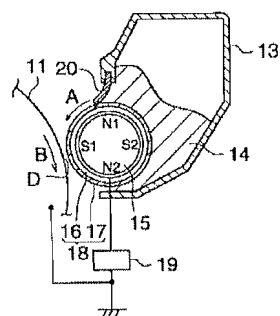
【図10】



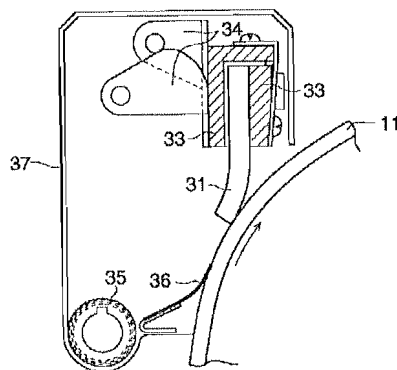
【図14】



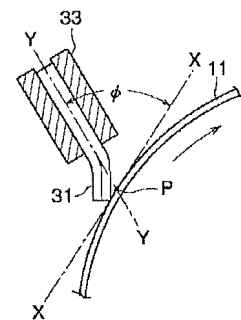
【図11】



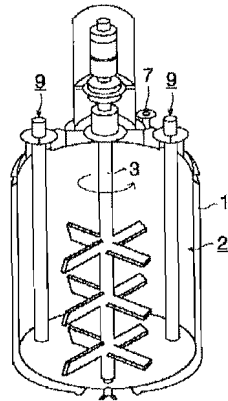
【図13】



【図15】



【図16】



---

フロントページの続き

(72)発明者 河野 誠式  
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式  
会社内

Fターム(参考) 2H005 AA15 AB03 AB06 EA05 EA07  
2H077 AD06 AD13 AD17 AD23 AD24  
AD36 AE04 EA03 EA13 EA16  
FA13 FA27